

90971

90971Y/51 BABCOCK-HITACHI KK 06.05.76-JA-050936 (09.11.77) 801d-53/34 Removing sulphur oxides and opt. nitrogen oxides from waste flue gas - by absorbing in soln. contg. transition metal complex, crystallising sulphur cpds. and opt. nitrogen cpds. and recycling soln.	E36 J01 HTG 06.05.76 *J52133-876	E(5-L, 5-M, 5-N, 31-F1, 31-H2, 32-A) J(1-E2A2). cpds. are e.g. imidodisulphonates. The process removes SO_x or SO_x and NO_x and maintains the high reactivity of the absorbing soln.
<p>Waste flue gas is treated by contacting it in an absorbing unit with an absorbing soln. contg. complexes of a transitional metal with cpds. of alkali metals, ammonium cpds. or cpds. of alkaline earth metals to absorb SO_x in the soln. for accumulating sulphur cpds.; concentrating sulphur cpds. with waste flue gas in the upper section of the unit to crystallise out the sulphur cpds. and recycling the liq. produced by sepg. out crystallised solids to the absorbing unit.</p> <p>The transition metal complex is e.g. an iron chelate of EDTA. The sulphur cpds. are e.g. dithionates.</p> <p>Waste flue gas is also treated by contacting it with the absorbing soln. above to absorb SO_x and NO_x in the soln. for accumulating sulphur and nitrogen cpds.; concentrating both cpds. with waste flue gas in the upper section of the unit to crystallise out the sulphur cpds.; adjusting the soln. after removal of solids to pH ~ 8.5 to crystallise out nitrogen cpds. and returning the soln., after filtering out the solids, to the absorbing unit. The nitrogen</p>		J52133876

BEST AVAILABLE COPY

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭52-133876

⑤Int. Cl². 識別記号
B 01 D 53/34 // 103
108
B 01 D 53/14 BAF
BAV
B 01 D 53/16 BAF
BAV
102

⑥日本分類 庁内整理番号
13(7) B 611 7404-4A
13(7) A 11 7305-4A
13(9) F 27 6939-4A

⑦公開 昭和52年(1977)11月9日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑧排煙の処理法

⑨特 願 昭51-50936
⑩出 願 昭51(1976)5月6日
⑪發明者 大田雅夫
吳市宝町3番36号 バブコック
日立株式会社吳研究所内
同 勝由康常
吳市宝町3番36号 バブコック

日立株式会社吳研究所

⑫發明者 植田昭雄
吳市宝町3番36号 バブコック
日立株式会社吳研究所内
⑬出願人 バブコック日立株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6
番2号
⑭代理人 弁理士 中村純之助
最終頁に統ぐ

明細書

1. 発明の名称 排煙の処理法

2. 特許請求の範囲

(1) 遷移金属錯化物と共に、アルカリ金属化合物、アンモニウム化合物、アルカリ土類金属化合物の少なくとも一種類を含む吸収液に排煙を、吸収装置において気液接触せしめて、排煙中の SO_x を吸収液中に吸収せしめて硫黄化合物を生成せしめて蓄積せしめた吸収液を、該吸収装置の上流において排煙を用いて該液中の硫黄化合物の濃度を濃縮し、硫黄化合物を晶析せしめ、固液分離により該晶析固形物を除去した液体分を上記吸収装置へ循環することを特徴とする排煙処理法。

(2) 吸収装置において気液接触せしめて、排煙中の SO_x を吸収液中に吸収せしめて硫黄化合物を生成せしめて蓄積せしめた吸収液を、該吸収装置の上流において排煙を用いて該液中の硫黄化合物の濃度を濃縮した後冷却して硫黄化合物を晶析せしめる特許請求の範囲第1項記載の排煙処理法。

(3) 該遷移金属錯化物はエチレンジアミン四酢酸の鉄キレートである特許請求の範囲第1項および第2項記載の排煙処理法。

(4) 該硫黄化合物はジチオン酸塩である特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の排煙処理法。

(5) 該アルカリ金属化合物、アンモニウム化合物、アルカリ土類金属化合物は、アルカリ金属、アンモニウム、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩または亜硫酸塩である特許請求の範囲第1項乃至第4項記載の排煙処理法。

(6) 遷移金属錯化物と共に、アルカリ金属化合物、アンモニウム化合物、アルカリ土類金属化合物の少なくとも一種類を含む吸収液に排煙を、吸収装置において気液接触せしめて、排煙中の SO_x および NO_x を吸収液中に吸収せしめて硫黄化合物および窒素化合物を生成せしめて蓄積せしめた吸収液を、該吸収装置の上流において排煙を用いて該液中の硫黄化合物および窒素化合物の濃度を濃縮し、硫黄化合物を晶析せしめ、固液分離により該晶析固形物を除去した液体の pH 値を 8.5 附近に調整。

して窒素化合物を析出させ、固液分離により該析出固体物を除去した液体分を該吸收装置へ循環することを特徴とする排煙処理法。

(7) 吸收装置において気液接触せしめて、排煙中の SO_x および NO_x を吸收液中に吸収せしめて硫黄化合物および窒素化合物を生成せしめて蓄積せしめた吸收液を、該吸收装置の上流において排煙を用いて該液中の硫黄化合物および窒素化合物の濃度を濃縮した後冷却して硫黄化合物を晶析せしめる特許請求の範囲第 6 項記載の排煙処理法。

(8) 該遷移金属錯化物はエチレンジアミン四酢酸の鉄キレートである特許請求の範囲第 6 項および第 7 項記載の排煙処理法。

(9) 該硫黄化合物はジテオニン酸塩にして、該窒素化合物はイミドジスルホン酸塩である特許請求の範囲第 6 項乃至第 8 項記載の排煙処理法。

(10) 該アルカリ金属化合物、アンモニウム化合物、アルカリ土類金属化合物は、アルカリ金属、アンモニウム、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩または亜硫酸塩である特許請求の範囲第 6 項乃至

第 8 項記載の排煙処理法。

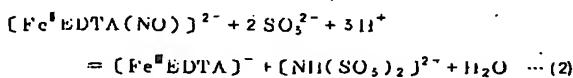
(11) 該遷移金属化合物はエチレンジアミン四酢酸の鉄キレートにして、該アルカリ金属化合物、アンモニウム化合物、アルカリ土類金属化合物の少なくとも一種類は芒硝および石灰石粉末であり、該硫黄化合物はジテオニン酸塩であり、該窒素化合物はイミドジスルホン酸塩であり、ジテオニン酸塩の晶析固体物を分離した溶液の pH を消石灰を加えて約 8.5 に調節することからなる特許請求の範囲第 6 項および第 7 項記載の排煙処理法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は湿式により排煙を無害化処理する方法に関するもので、更に詳細には、排煙中の SO_x を吸収し、または SO_x と NO_x を同時に吸収して生成する化合物を効果的に系外に分離除去して、吸収液の反応性の維持とブロー排水の低公害化を可能とする新規にして合理的な方法に関する。

排煙中の SO_x の除去、または SO_x と NO_x の同時に除去の方法としていくつかの方法が提案されている。それらのうち、吸収液を用いる湿式法において

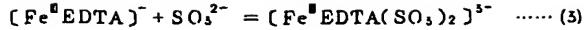
て、 SO_x を吸収させ、このとき生成する亜硫酸イオンにより NO_x を同時に吸収させる方法が見出され、これを用いたプロセスを確立するため種々な検討が加えられている。この方法は、鉄 EDTA キレートで代表される遷移金属錯化物の作用により NO_x を効果的に吸収させ、続いて溶液中の亜硫酸イオンと反応させてイミドジスルホン酸塩のような窒素化合物にするもので、通常の燃焼排煙中に大部を占めている一液化窒素 (NO) でこれらの反応過程を示すと以下の式(1)および式(2)のようになる。



式(2)で解るように、溶液中に亜硫酸イオンを存在させておかなければこれらの反応は進行し難くなるが、この亜硫酸イオンの維持にはナトリウムで代表されるアルカリ金属イオンとアンモニウム

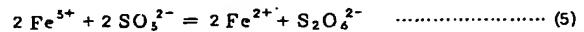
マイオノンとを共存させておくことが効果的である。排煙中に十分な SO_x (通常は亜硫酸ガス (SO_2) が代表的) が含まれている場合にはカルシウムで代表されるアルカリ土類金属イオンを共存させることができる。ともあれ、亜硫酸イオンを一定濃度連続して維持させておくためには、排煙中の SO_x を同時に吸収させねばよいわけで、 SO_x の吸収能を有するアルカリ金属、アンモニウムおよびアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、亜硫酸塩等の物質を 1 種類以上鉄 EDTA キレートと共に共存させておけば上記の式(1)および式(2)の反応を進行させることができる。

ところが、両式から理解できるように、第 1 鉄の EDTA キレート $[Fe^{II}EDTA]^{2-}$ は NO の吸収能を全く有しない第 2 鉄の EDTA キレート $[Fe^{III}EDTA]^{2-}$ に変化していく。NO の吸収除去率、すなわち脱硝率は徐々に低下することが示されているが、系中に亜硫酸イオンが共存するときには、以下の式(3)および式(4)のように還元が起って、ジテオニン酸イオンを副生する。



このように、脱硫脱硝反応により SO_x および NO_x はそれぞれジチオニ酸イオンおよびイミドジスルホン酸イオンを生成することとなり、これらの生成物が蓄積してくると反応は経時的に阻害されることが考えられる。実際には、脱硫反応は pH 値の支配性が強く、pH 値が 6 附近以上に維持させておくことで活性の低下は起らないが、脱硝反応は反応生成物蓄積の影響を強く受ける。

以上において脱硫脱硝同時処理における場合について述べたが、排煙中の SO_x のみを湿式法によって除去する場合においても鉄イオンで代換される遷移金属元素のイオンが存在すると、以下の式 (5) において明らかのように、ジチオニ酸イオンが生成するので、これを分離除去することは好ましいことである。



そこで本発明の目的とするところは、遷移金属錯化物を用いて SO_x を除去する排煙処理法または SO_x と NO_x を同時除去する排煙処理法において、吸収液の吸収反応性を高性能に維持し、かつ吸収液の連続的もしくは断続的なプローが必要な場合において、化学的酸素要求量 (COD) の起因物質となるこれら酸化物を低減除去して排水の無公害化を図ることにある。

以上の目的に従って、本発明においては、湿式排煙処理の反応生成物のジチオニ酸塩に難溶性のものなく、薬品添加処理といった通常の手段ではこれを分離できない点を考慮し、単純にして最も効果的にジチオニ酸塩を分離除去するために溶液中のジチオニ酸塩の濃度を濃縮し、また、イミドジスルホン酸塩については、その溶解度が高いことから上記の濃縮だけでは析出し難いので、pH 値 8.5 附近で、遷移金属錯化物たる例えば鉄 EDTA キレートを沈殿させることなく、例えばカルシウムの如きアルカリ土類金属との化合物にして沈殿除去するようにするものにおいて、該溶液の濃

縮を効果的に促進させるようにしたものである。

従って本発明排煙処理法は、以上に述べた現象並びに理由に基づき、例えば鉄 EDTA キレートの如き遷移金属錯化物と共に、例えば水酸化物、炭酸塩、亜硫酸塩の如きアルカリ金属、アンモニウム、アルカリ土類金属の化合物の少なくとも一種類を含む吸収液を用い、吸収装置において排煙に気液接触せしめて排煙中の SO_x を吸収せしめて、ジチオニ酸塩の如き硫黄化合物を生成して蓄積せしめた溶液を、該吸収装置の上流において排煙を用いて溶液中のジチオニ酸塩の如き硫黄化合物の濃度を濃縮した後必要に応じて冷却することによりジチオニ酸塩の如き硫黄化合物を晶析させ、固液分離により固形物を除去して SO_x 吸収性能を恢復した溶液を該吸収装置中に循環せしめることを特徴としたものである。なお、排煙中に SO_x と共に NO_x が含まれている場合は吸収液中には、ジチオニ酸塩の如き硫黄化合物と共にイミドジスルホン酸塩の如き窒素化合物が生成されることになり、このものも前記吸収装置の上流における排煙によ

り濃縮され、前記ジチオニ酸塩の如き硫黄化合物たる晶析固形物除去後の溶液につき、その pH 値を 8.5 附近に調節することによりイミドジスルホン酸塩の如き窒素化合物を析出させて、固液分離により該析出固形物たる窒素化合物を除去して、 SO_x 吸収性能と共に NO_x 吸収性能を恢復した溶液を該吸収装置内に循環させることができるものである。

以下において実施例を用いて本発明を更に詳細に説明する。

[実施例 1]

第 1 図は排煙中の SO_x および NO_x を同時処理する場合におけるプロセスのフローを示したものである。

化石燃料を使用するボイラまたは各種燃焼炉から排出される排煙は、必要に応じて空気予熱器の如き熱回収部および集塵装置等を経て煙道 1 より、冷却塔 5.0 に導入される。冷却塔 5.0 において、排煙は後に述べる濃縮用の溶液を加熱して該溶液の水分を蒸発せしめることにより蒸発水分の気化、

過熱により排煙が冷却されると共に濃縮用の浴液を蒸発水分だけ濃縮する。排煙はここで約55℃前後となる。

冷却塔50で冷却された排煙は中間部2を介して吸収塔10へ導かれ吸収液と気液接触せしめられて排煙中のSO_xおよびNO_xを除去された後煙道3から排出され、必要に応じて水分回収装置やアフターバーナー等による排煙加熱装置を経て煙突から大気中に放出される。なお、冷却塔と吸収塔が一体化され中間部を省いた装置が製作されているが本発明においては本質的な問題でない。

吸収塔10でSO_xおよびNO_xを吸収した吸収液はライン11から吸収塔循環液タンク20内へ送られ、一方吸収塔循環液タンク20にはライン21から必要な薬剤等が送られて吸収液の調合が行なわれてライン22によって吸収塔10に循環せしめられる。なお、吸収液の調合に際しては、あらかじめ溶解処理やスラリー化を別系統で行ってから補給してもよく、また脱硫脱硝で消耗される薬剤はライン21から補給してよいものである。

イミドジスルホン酸塩を含む浴液はライン41から冷却塔50へ導かれるが、一部はバイパスライン42を経由して吸収塔循環液タンク20へ戻される。

脱硫剤にアルカリ金属もしくはアンモニウムの化合物を用い、生成硫酸塩が難溶性のものでないようとしたプロセスにおいては、循環ライン22から破綻のバイパスライン23によって吸収液の一部は冷却塔50に導かれる。なお、冷却塔50においては脱硝反応に有効なSO_xを過度に吸収させて失うことは避けるべきであり、そのためにはライン24から硫酸の如き酸性物質を添加することが有效である。

冷却塔50においては循環ライン51により浴液を循環させて、吸収塔上流における排煙によって浴液を加熱し、排煙は冷却され、吸収液中の水分は蒸発せしめられて浴液中のジチオン酸塩およびイミドジスルホン酸塩の濃度を2倍ないし5倍程度に濃縮する。なおこの循環ラインにタンクを付設することは本発明の効果を何等低減させるも

SO_xの主吸収剤に石灰石の如きアルカリ土類金属化合物が使用される場合には、脱硫反応で生成する亜硫酸塩は難溶性であり、スラリー状の吸収液の一部を吸収塔循環液タンク20からライン25によって抜き出して酸化塔30へ導く。ライン25の中間にセトラーのようなスラリーの減圧装置を付設することは亜硫酸化合物の酸化処理を効率よいものとさせる。

吸収液のpH値は6附近であるため、酸化塔30では硫酸の如き酸性の薬剤をライン34から加え、pH値を4附近に調節して、ライン32から酸素もしくは加圧空気を吹き込み亜硫酸塩を湿式酸化させる。SO_xを含む排気はライン33から吸収塔10の前方に導く。これらの処理で、吸収されたSO_xの一部は石膏の如きアルカリ土類金属の硫酸塩の固形物となり、ライン31により遠心分離機の如き固液分離機40に導かれて、固形物硫酸塩はライン43から系外に取り出される。

脱硫脱硝剤である鉄EDTAキレートおよび各種の助剤ならびに反応生成物のジチオン酸塩および

のではない。

冷却塔50において濃縮された浴液はバイパスライン52から冷却パイプ62を有する冷却装置60へ導かれ、10℃ないし30℃に冷却されることによりジチオン酸塩が晶析される。晶析物を含む液はライン61により沪過濾70に送られる。晶析物は沪過濾70によって分離して除かれてライン72より系外へ取り出される。ジチオン酸塩晶析物を除去された浴液は沪液としてライン71により反応槽80に導かれ、ここで消石灰の如きアルカリ土類の水酸化物をライン81を通して加えられて浴液のpH値が約8.5程度になるように調節される。このpH値の調節処理によってイミドジスルホン酸塩はアルカリ土類の塩となしめられて沈殿してくるので、静置後ライン82から遠心分離機もしくはフィルターブレスの如き固液分離機90に導き、固液分離して固形分イミドジスルホン酸塩をライン92から系外に取り出し、沪液はライン91によって吸収塔循環液タンク20へ戻す。

以上の操作により排煙中の SO_x および NO_x 吸収生成物たるジチオン酸塩およびイミドジスルホン酸塩は効果的に系外に除去されて、吸収液の脱硫率および脱硝率は高い状態に維持されることがある。

次ぎに、本発明の効果を実施例2において実証する。

[実施例 2]

鉄EDTA 0.2 mol/l, 芒硝 0.5 mol/l および石灰石粉末 0.3 mol/l を含む溶液 80 l を調合しポンプにより3段の棚段（開孔率30%）を備えた内径100 mm, 高さ500 mm の吸収塔の上部に送入してスプレーせしめ、塔の上方からは SO_2 500 ppm, NO 130 ppm および O_2 5% を含むプロパンの燃焼ガスを 50 Nm³/h の割合で送入して気液接触させた。気液接触させた溶液はタンクに戻し、再びポンプで吸収塔に送り循環させた。また SO_2 の吸収に伴う溶液の pH 値の低下は石灰石粉末を追加することで防いで、pH 値を 6 附近に維持させた。この気液接触を約200時

間続けたところ、脱硫率は 95% 以上、また脱硝率は平均 40% であった。

この溶液の一部をバイパスラインで取り出し、吸収塔の上流に設置した冷却塔に送入して高温排煙により 3 倍に濃縮した。この濃縮液を取り出して 20°C に冷却したところ、ジチオン酸ナトリウムの 2 水塩が濃縮前の溶液に対し 0.55 mol/l の割合で晶析した。

晶析したジチオン酸ナトリウムを分離して除去した溶液に消石灰を加えて pH 値を 8.5 に調整して、生成した沈殿物を汎別したところ、濃縮前の溶液に対し 0.2 mol/l のイミドジスルホン酸ナトリウムカルシウム ($\text{NNa}(\text{SO}_3)_2\text{Ca}$) が分離された。この量は吸収室素分の約 70% である。

以上の操作によって得られた溶液を水で 3 倍に稀釈してもとの濃度に戻し、さらに晶析除去されたナトリウム分を補うために硫酸ナトリウム 0.5 mol/l を添加し、上記と同じ方法で脱硫脱硝操作を行った。その結果濃縮処理前の脱硝率が 20% にまで低下していたものが、40% にまで恢復へ

した。なお、脱硫率は 95% 以上であった。

以上に明らかのように、本発明によれば、 SO_x および NO_x の吸収生成物は容易に吸収液から系外に取り出すことができて脱硝率を恢復させることができることが判明した。

さらに、鉄EDTAキレートの還元再生や排煙からもたらされるニッケル、バナジウム等の重金属イオンおよび塩素分の除去のため実施する溶液のブロー処理をする場合、廃水が生じてくるが、本発明による反応生成物の分離処理を実施することにより、廃水の COD 起因物質のうち、溶解度の高いジチオン酸塩およびイミドジスルホン酸塩を低濃度にすることができるので、その効果は極めて大である。

4. 図面の簡単な説明

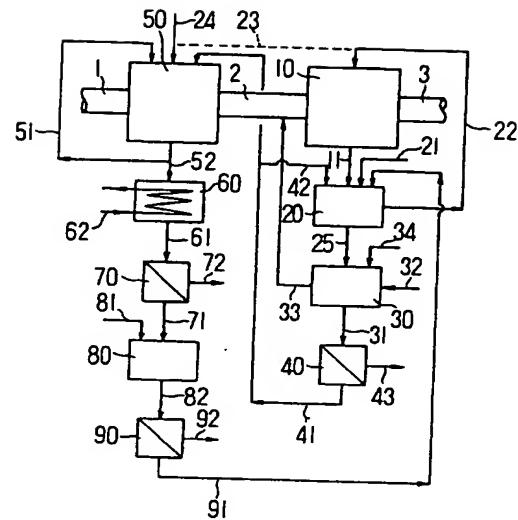
第1図は本発明の実施例のプロセスフローである。

- 1, 3 … 煙道
- 2 … 中間部
- 10 … 吸収塔

- 20 … 吸収塔循環液タンク
- 30 … 酸化塔
- 40, 70, 90 … 固液分離機
- 50 … 冷却塔
- 60 … 冷却装置
- 80 … 反応槽

代理人弁理士 中村純之助

オ | 図



第1頁の続き

②発明者 沖浦邦夫

呉市宝町3番36号 バブコック

日立株式会社呉研究所内

同

有田慎太郎

呉市宝町3番36号 バブコック

日立株式会社呉研究所内

同

秋山巖

呉市宝町3番36号 バブコック

日立株式会社呉研究所内